

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭54-139962

⑬ Int. Cl.²
B 29 F 1/10識別記号 ⑭ 日本分類
25(5) C 1庁内整理番号 ⑮ 公開 昭和54年(1979)10月30日
7636-4F発明の数 1
審査請求 有

(全 11 頁)

⑯ シート成形コンパウンド成形品の金型内被覆

アメリカ合衆国ミシガン州フェ
ンウィック・オルムステッド・
ロード・7831

⑰ 特 願 昭54-2307

⑱ 出 願 昭54(1979)1月16日

優先権主張 ⑲ 1978年4月20日 ⑳ 米国(US)
㉑ 897980㉒ 発 明 者 シガデュール・イスフエルド・
アーナソン㉓ 出 願 人 ザ・ゼネラル・タイヤ・アンド
・ラバー・カンパニーアメリカ合衆国・オハイオ州ア
クロン・ゼネラルストリート1

㉔ 代 理 人 弁理士 佐々井弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

シート成形コンパウンド成形品の金型内
被覆

2. 特許請求の範囲

1. 密閉条件に金型を保持しながら2つの金型の半分を分離することによつて形成される空間中に被覆組成物を射出することによつては部品が変形しない程充分剛直な状態に形成され硬化された後、シートモールディングコンパウンドからつくられる前記の部品を被覆する方法に於いて、低吸収性添加物、シート被覆構造を有する珪酸塩充填剤、及びポリエポキシイド樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応によつて形成されたビニールエステル樹脂の混合物からなる被覆組成物を射出することからなる改良方法。

2. 充填剤が0.001 μm乃至0.4 μmの粒子長さと4の最低縦横比をもつ特許請求の範囲第1項の方法。

3. 充填剤が10乃至10,000の縦横比と0.01 μm乃至0.4 μmの粒子長さをもち特許請求の範囲第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シートモールディングコンパウンド (SMC) でできた成形品に被覆を適用するためのび型内被覆方法に関する。

BMC は大型の剛性の部分の大容量成形に広く使用される。その使用を助けている要因は BMC の急速硬化性と容易な流動性、大きな強度と剛直さ、滑らかさ、低吸水性、寸法の安定性、及び比較的 low コストであることであつた。しかし自動車の外面部品用に表面の品質を尚もつと改良することが大きな要請となつてゐる。

特に厄介なのは表面の多孔性と起伏とひけである。普通の塗装操作ではこれらのどれも有効に充填したり隠したりはできない。従つて、全部品を検査し、欠陥品については容認できる外観が得られるまで手による充填、砂でのみがき、塗装及び検査の各部署を再循環させることが慣行となつてゐる。どの様なひけも許容されないところには外皮としての役目をもつ別の部品を成形し、堅く且つ固着する区分をもつた第二の部品をこれに張着

- 3 -

な硬化膜になるだいたふ前に、薄い部分が先に硬化されてしまうからである。

記載された問題を克服するこれに関する一つの方法は、ケルコート の代わりに樹脂を含浸させた箔を使うことだつた。もう一つの方法はタイコートとしての役目をもち、その相対する両側へ初めに BMC が、次にケルコートが付くことの出来る含浸しない箔を使うことであつた。

両方法の著しい利点は、印刷模様を付けた表面が得られることだ。しかし、多くの平らでない部品では箔が折りたたまれたり裂けたりするため、有用性が限定される。

もう一つの方法は、2 成分型内コートを使用してイソシアネートの反応性を抑して型内コートを基質へ結合させることだつた。この二成分の系は混合を制御する必要がある。米国特許第 4,081,578 号を参照。この特許は型内被覆組成物中にタルクの使用を開示している。

上の難点にかんがみ、硬化された BMC 部品の上に成形できて、しかもそれに接着するような液体

- 5 -

することが普通である。

ほかのやり方では、基質の欠陥を隠すために部品上にケルコート を成形することであつた。原則として、これは、仕込みを成形する前に熱い金型を被覆することか (合衆国特許第 3,940,468 号を参照)あるいは予め成形された部品の上にケルコート を成形する (日本特許出願 34210/62 を参照) ことにより行なわれる。

上記のケルコート法はどれもウレタン以外は、種々の理由から熱間マツチドメタル SMC 成形に於ける有意義な試験を受けていないように見える。恐らく、技術上の主な障害は共硬化を避けて以外に SMC に接着する被覆物がないためだつた。このため、このような被覆を最初に適用する場合、被覆を BMC の流動中に引裂きに耐える程に硬化させるが、しかし BMC と架橋するのに十分な程度硬化度の低いものでなくてはならない。同時に BMC を初めに成形する時には、BMC が十分に硬化する前に金型を開ける必要があるが、概してこれは実行不可能である。というのは、部品の厚い部分が相当

- 4 -

組成物が探求された。この研究の結果、BMC 部品上に成形できる被覆剤が発見された。使用される被覆方法は BMC 部品を慣用の方法で圧縮成形し、金型の半分どうしを分離し、金型の下半分の上面の上端の下に伸びる金型の上側によつて形成される切断端部 (喰い切り刃) の間に密閉を保持することである。型内被覆組成物を次に射出し、金型を閉じて被覆剤を流動、硬化させる。射出される被覆物は射出時又はその直前に反応成分の混合を必要としない。本発明の被覆剤はまた、先行技術のイソシアネート被覆剤よりも安い。被覆剤は硬化された BMC 部品にも適用でき、かつ許容し得るクロスハッチ接着が得られる。

先行技術の被覆組成物の欠点をもたずに、自動車製造業者が望んでいる物理性状をもつた被覆剤を得るには、概してビニル単量体溶液中の二成分樹脂混合物が必要であり、板状構造をもつ充填材が使用される。

意外にも板状構造をもつシリケート充填材が、クロスハッチ接着に予想外の限定を与えることが

- 6 -

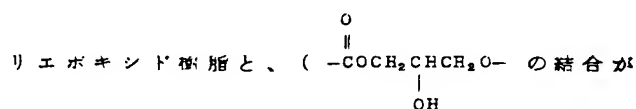
発見された。クロスハッチ接着とはクロスハッチパターン（平行交叉線による図柄）を被覆物に切り込み、次で接着テープを切った表面に適用して引張り離した後の基質上に、被覆物がとどまることを意味する。この処理の後で被覆物の80%が基質上に残るならば、良好なクロスハッチ接着をもつと言われる。或る理論では板状構造の充填材は、接着の不足が二面的である点への被覆の凝着を減少することとである。又被覆物はシートとして引張り離されうる前に破れるであろう程度の貧弱な凝着力しかもたない。

板状構造をもつシリカやシリケートは、カーク・オスマー化学技術の百科辞典（Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology）第2版、18巻49頁（Interscience Publishers, New York, NY（1969））に記載されている。

板状構造をもつ充填材は滑石と雲母（マイカ）からなるシリケート群から選ばれる。縦横比即ち厚さに対する長さの比は、長小値が4で最大値は10,000である。縦横比は好ましくは10乃至1,000

- 7 -

ビニルエステル樹脂は一般にほぼ同じ割合のポ



形成されて、生ずる樹脂が重合できる不飽和末端基をもつ場合の）不飽和モノカルボン酸とを反応させることによつてつくられる。例えば、2当量のメタクリル酸を2当量のポリエポキシド樹脂と反応させると、ビニルエステル樹脂がつくられる。

好ましいビニルエステル樹脂は一分子当たり平均0乃至1の遊離カルボキシル基を含有するものである。遊離カルボキシル基とはカルボン酸基又は負の荷電を持つイオン化されたカルボキシル基のことである。

ビニルエステル樹脂はベアデン（Bearden）への合衆国特許第3,367,992号に記載されている。この場合、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートのジカルボン酸半エステルをポリエポキシド樹脂と反応させる。合衆国特許第3,066,112号と第3,179,623号でボーエン（Bowen）

- 9 -

である。板状構造をもつ充填材の粒子の長さは0.001 μm から 0.4 μm、好ましくは0.01 μm から 0.4 μm の範囲であり得る。

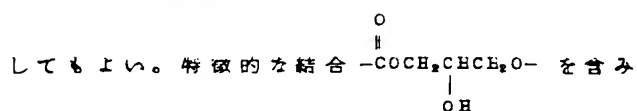
カナダのタルクはシートモールディングコンパウンドの樹脂成分を浸透吸収する傾向が一層小さいので好ましいタルクである。より堅固な被覆にはマイカ充填材が好ましい。

第一の樹脂成分はビニルエステル樹脂である。別の成分は、ビニルエステル樹脂と混和性がない材料である。低収縮添加物として普通に使われる材料は、この必要条件に合う。低収縮添加物は被覆の引張り強度を弱めるため、これを一片として引つ張りはなすことも、力を伝達することもできないと考えられている。ビニルエステル樹脂100部に基づいて、低収縮添加物は10～50部、好ましくは20～40重量部の水準で存在する。ビニルエステルと低収縮添加物の両方とも、通常はステレンに溶解される。

また、低収縮性添加物は硬化中に型内被覆が被るところの収縮を減少する。

- 8 -

は、アクリル酸やメタクリル酸のようなモノカルボン酸からのビニルエステル樹脂の製造を記載している。ボーエンはまた、グリシジルメタクリレート又はアクリレートをビスフェノールAのような二価フェノールのナトリウム塩と反応させる場合の代わりに製造法を記載している。エポキシノボラック樹脂に基づくビニルエステル樹脂は、フエケテ（Fekete）等への合衆国特許第3,301,743号に記載されている。フエケテ等はまた、合衆国特許第3,256,226号で、ジカルボン酸をポリエポキシド樹脂並びにアクリル酸等と反応させてポリエポキシドの分子量が高められたビニルエステル樹脂を記載している。アミン、メルカプタン等のようなエポキシド基と反応する基を含有する他の二官能性の化合物をジカルボン酸の代わりに利用



末端の重合できる不飽和基を含有する上記の樹脂類のすべては、ここではビニルエステル樹脂とし

- 10 -

て分類される。ビニルエステル樹脂の製造は上の分野に十分に明らかにされている。

そのほか、好ましいものとしてではないがビニルエステル樹脂の定義には、エポキシド基のカルボン酸基との相互作用によつてつくられる第二級ヒドロキシル基が無水ジカルボン酸と反応して付着しているカルボン酸基をつくつていような樹脂をも含めるように意図される。これらの材料の製造はジャーニガン(Jernigan)への合衆国特許第3,466,259号に記載されている。ポリエステル樹脂をつくるのに有用なものと記載されたものと同様な種々の飽和及び不飽和無水物を、ヒドロキシル基の当量当り無水物約0.1モルから各ヒドロキシルと反応するのに十分な量までの割合で使用してよい。約25~150℃の反応温度が適当であり、反応中の重合を防ぐためよく知られたビニル重合抑制剤の任意のものを加えてよい。

簡単に言えば、本発明のビニルエステル樹脂の製造には既知ポリエポキシド類の任意のものを使用してよい。有用なポリエポキシド類は、分子当

- 11 -

不飽和モノカルボン酸類はアクリル酸、メタクリル酸、ハロゲン化アクリル酸又はメタクリル酸、桂皮酸等及びそれらの混合物、並びに合衆国特許第3,367,992号に記載されているようにヒドロキシアルキル基が好ましくは2~6個の炭素原子をもつ場合のジカルボン酸のヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート半エステル類を包含する。

ビニルエステル樹脂を変性するのに有用なジカルボン酸無水物は無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、種々の置換無水マレイン酸等、の不飽和酸無水物並びに無水フタル酸、無水クロレンジイックアシッド(ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸)、無水テトラプロモフタル酸等のような種々の酸と酸無水物を包含する。

種々の共重合できる単量体が利用でき、適当であり、アルケニル芳香族単量体類、アクリル酸とメタクリル酸のアルキルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、マレイン酸ジアリル、フタル

- 13 -

り1個より多いオキシラン基を含有する限りにおいて多価アルコール類と多価フェノール類のグリシジルポリエーテル類、テトラプロモビスフェノールAに基づく難燃性エポキシ樹脂、エポキシノボラック、エポキシド化脂肪酸又は乾性油酸、エポキシ化ジオレフィン、エポキシ化ジ不飽和酸エステル並びにエポキシド化不飽和ポリエステル類である。ポリエポキシド類は単量体でも重合体でもよい。

好ましいポリエポキシド類は、エポキシド基当り約150~2,000の分子量をもつ多価アルコール又は多価フェノールのグリシジルポリエーテル類である。これらのポリエポキシド類は、普通にはエビハロヒドリン又はグリセロールジハロヒドリンの少なくとも約2モルを多価アルコール又は多価フェノール1モル及びハロヒドリンのハロゲンと結びつくるのに十分な量の苛性アルカリと反応させてつくられる。生成物は分子当り1個より多いエポキシド基、すなわち1より大きい1,2-エポキシ当量の存在によつて特徴つけられる。

- 12 -

酸ジアリル、アクリル酸とメタクリル酸等、及びそれらの混合物を包含する。好ましいものはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンのようなアルケニル芳香族単量体類、 α -ブチルスチレン等のようなアルキル置換スチレン類、クロロスチレン、ジクロロスチレン等のようなハロゲン置換スチレン類である。

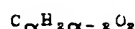
好ましい低収縮添加物又はフィルム強化添加物はポリ酢酸ビニルである。ポリ酢酸ビニル共重合体も使用できる。

本発明の目的に適した酢酸ビニルの熱可塑性重合体は、分子当り平均0ないし約10個、及び好ましくは平均0ないし約3個のカルボキシル基を含有する。重合基盤で適当な熱可塑性重合体は0ないし約5重量%、好ましくは約0ないし約2重量%の一端にした「カルボキシル」化合物を含有する。これらの重合体は、すべてこの技術に知られた幾つかの方法で、次のようにつくることができる。

(1) 共重合できるカルボン酸で酢酸ビニルを重

- 14 -

合させて分子当り平均少なくとも1個のカルボキシル基をもつ共重合体をつくる。共重合できる適当なカルボン酸はすでに述べた不飽和多カルボン酸並びに式



(式中 α は3~10の整数、好ましくは3~6)をもつ不飽和モノカルボン酸類である。上の範囲内に入る所の例は次のものである。アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、テグリン酸、ヘキセン酸等。

(2) 上の(1)で述べたような共重合できるカルボン酸にポリ酢酸ビニルを反応させて、ブロック共重合体又はグラフト共重合体をつくる。

(3) もともとあつた全エステル基の合計数に基づいて、概して20%の最大値までポリ酢酸ビニルを部分的に加水分解し、またすでに本明細書で述べたように多カルボン酸又はその無水物で水酸基を部分又は全体的にエステル化する。

(4) 酢酸ビニルはホモポリマーであることが好ましい。本発明の組成物を処方するには、ビニル

-15-

類。

Rがケトン性の場合には、エチルビニルケトン、ローフロビルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

Rが複素環の場合には、ビニルピリジン、ビニルキノリン、ビニルピロール、ビニルカルバゾール、ビニルチオフェン等。

Rがニトリルの場合には、アクリロニトリル等。

Rがアミドの場合には、アクリルアミド、ビシクロヘプチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等。

Rがカルボキシの場合には、アクリル酸等。

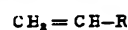
Rがカルバルコキシの場合には、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等。

また、ジアリルフタレート等も漏している。

使用するエチレン性不飽和単量体も広範囲に変わりうる。例えば単量体は、単量体とポリ酢酸

-17-

エステル樹脂を架橋して熱硬化性生成物にする役目をする事合できるエチレン性不飽和モノマーを酢酸ビニルのポリマーに混和するのが慣用的である。ビニル単量体は式



[式中Rはビニル基と共役関係にある不飽和炭素-炭素、炭素-酸素、又は炭素-酸素基をもつ基]である。ビニル基と共役関係にあるこのような不飽和をもつ基はアリール、ケトン、複素環、ニトリル、カルバルコキシ、カルボキシ及びアミドである。

特定のビニル単量体は次のものを包含する。

Rがアリールの場合には、スチレン；クロロステレン、p-ヨードスチレン、ローフルオロスチレン、ジクロロステレン等のようなハロゲン化スチレン；p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、o-第三ブチルスチレン等のようなアルキル置換スチレン類；p-エトキシスチレン、p-プロポキシスチレン、p-フェノキシスチレン等のようなアルコキシ及びアリーロキシ置換スチレン

-16-

ビニルの合計量に基づいて約10ないし約60重量%の量で使用できる。単量体とポリ酢酸ビニルの合計量に基づいて約20ないし約50重量%のエチレン性不飽和単量体を使用するのが好ましい。他の低収縮添加物とビニルエステル樹脂用の溶媒として同じ不飽和単量体を使用できる。不飽和単量体は、普通にはビニルエステル樹脂100部に基いて50~400部、好ましくは100~200部の水で存在する。ビニルエステルの不飽和の当量当り1~3当量のビニル単量体が存在するのが好ましい。

その他の好ましい低収縮添加物はポリジエンゴムを含む。ポリジエンゴムでは、ブタジエンのような共役ジエン単量体のホモポリマーとコポリマーを含めることが意図されている。更にこの定義内には、少なくとも約30重量%のジエン単量体を含み、残りがスチレン又はアクリロニトリルのような他の少なくとも一つの共重合できる単量体からなる重合体を包含することが意図されている。またこれは市販されているか、又は既知の手法によつて容易につくられる広範囲のランダム；グラ

-18-

フト及びブロック重合体を含めることが意図されている。

30重量%ほどの少ないジエン単量体をもつポリジエンゴムは本発明によつて改良をもたらすけれども、ジエン単量体が重合体の少なくとも約40%を構成する時に、よりすぐれた被覆性状が見い出され、この水準又はこれ以上の重合体が発明によつて好ましい。

共役ジエン単量体はブタジエン、イソプレン、クロロプレン、その種々のハロ及び低級アルキル置換誘導体類、並びにこれに類する単量体を包含する。ジエン単量体類の混合物は、ある望ましい性状をポリジエンゴムに付与するためにしばしば用いられる。ポリブタジエンが好ましいポリジエンである。

このジエン単量体類と共に有用な共重合できる単量体はアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のようなニトリル単量体類、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンのようなアルケニル芳香族単量体類、クロロスチレン又はモーフチ

- 19 -

係しているように思われる。その結果、分子量のより高いポリジエンゴムを最低濃度で使用する時には、より低い分子量のものより大きな改良を示す。従つて、少なくとも約0.5 dl/gの粘度をもつポリジエンゴムを使用するのが好ましい。

有利なこととしては、系が樹脂とゴム100部当り粘土等のような不活性充填剤の少なくとも約15部を含有するならば、粘度範囲を約2 dl/gまで拡大できることがわかつた。このことは、普通には耐候性等のようなある性状を付与するため及び経済性の理由から熱硬化性樹脂系がこのような充填剤と一緒に処方されるため、特に有意義である。

固有粘度は次のように定義される。

$$\eta_{inh} = (2.303 \log_{10} \eta_r) / (C)$$

ここで $\eta_r = (\eta/\eta_0)$ であり、また

η = 溶液の粘度

η_0 = トルエン100 ml当り重合体0.15g

の溶液に対する粘度

C = 濃度

粘度単位はデシリットル/グラムである。

- 21 -

ルスチレンのようなハロ及びアルキル置換スチレン類を包含する。好ましい共重合体はスチレン-ブタジエン共重合体類、及び特にそのブロック共重合体を含む。

本発明の不飽和ポリジエンゴムは種々の周知の手順によつてつくられ、また本発明はこのゴムの利用に関するものであつてその製造に関するものではないから、その詳細な説明は必要でない。

「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)第2巻、インターサイエンス・パブリッシャーズ、1965年、の中のダブリュー・サルツマン(W. Saltman)によるブタジエン重合体と共重合体に関する章など、このような製造法について参照できる多くの教科書や特許が容易に入手できる。

好ましいポリジエンゴムは約0.3ないし1.2デシリットル/gの固有粘度又は少なくとも約15,000 ~ 20,000の分子量をもっている。

被覆性状の改良はポリジエンゴムの分子量に関

- 20 -

使用できるその他の低収縮率添加物は、ポリメタクリレート、ポリエチレン及びポリスチレンを包含する。

ビニルエステル樹脂の外、不飽和ポリエステル樹脂が任意に存在しうる。ポリエステルはビニルエステル樹脂の0 ~ 100重量部の水準で存在する。

概して、適したポリエステルの製造では、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のようなエチレン性不飽和ジカルボン酸は、約1,000 ~ 8,000又はそのあたりの分子量をもつアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールで内部エステル化される。フタル酸、イソフタル酸、テトラブロモフタル酸、クロレンジイックアシッド、アジピン酸、こはく酸等のようなエチレン性不飽和ジカルボン酸は、しばしば α, β -不飽和ジカルボン酸のモル当り0.25ないし15モルほどまでのモル範囲内で使用される。適当な酸無水物は、これらが存在する時には使用してよく、入手できるときは普通には好ましいことが理解されよう。

ポリエステルのグリコール又は多価アルコール

- 22 -

成分は、酸類の合計に関して普通には化学量論量又はやや過剰量にある。多価アルコールの過剰量は20~25%を叫えることはほとんどなく、普通には約2~10%である。

これらの不飽和ポリエステルは、適当なモル比の多価アルコールとジカルボン酸又は無水物との触媒を加えられた混合物を高温で、普通には約150°ないし225°Cで約5ないし15時間の範囲の時間にわたって加熱することによつて一般につくられる。ニブチルカテコールのような重合禁止剤を加えるのが有利である。無水物との共重合によつて適当なオキシドから直接に不飽和ポリエステルをつくることもできる。例えばプロピレングリコールの代わりにプロピレンオキシドを使用でき、無水マレイン酸又は無水マレイン酸と無水フタル酸との混合物と共重合させる。これらの周知の樹脂のそれ以上の説明は本明細書では不要である。

本発明のゲルコート組成物は、酢酸ビニルとの関連で上に述べたものなどのビニル単量体中に溶解又は懸濁させる。ビニル単量体は、ビニルエス

- 23 -

低い抜き勾配面の約0.01mmから高いドラフト面の0.07mmまで変わる。部品表面に垂直に測定された時の被覆に対して利用しうる金型開口部が抜き勾配角度のサインと共に変化するため、これが起る。

初めに述べたように、被覆を適用するのにこれまで用いられた主な方法は、金型の両半分をわずかに分離し、BMC部品上の高い抜き勾配によつて形成される領域へ射出してから再び金型を閉じることである。この方法で切断端部(喰切り刃)の設計により常に液体密閉部を形成することができる。

被覆物を射出するために見出された最良の仕方は、ノズルの開口を通してピン突起を有する射出ノズルの使用による。閉鎖位置においてはピンの末端は内部金型面の小部分を形成する。開放位置ではピンは金型から引き戻されてノズル中に開口を形成し、金型内に被覆材料が射出されることを許可する。ピンは閉鎖位置で金型の壁と常に平滑な表面を形成するように回転に対して安定化される。ノズルは金型から熱的に絶縁され水冷される。

- 25 -

テル100重量部に基つて10~200部、好ましくは50~150部の水準で存在しうる。

普通は、乳化剤、禁止剤及び充填剤も存在しうる。上の材料の完全な開示には、合衆国特許第3,466,259号、第3,548,030号、第3,564,074号、第3,674,893号、第3,836,600号、及び第3,683,045号を参照。

しかし通常の充填剤が普通の充填材配合量の50%以下からなり、かつ本発明の充填材は大部分又は全部の充填材含有量が板状構造をもつものからなっていることが好ましい。

本発明の実施に金型内被覆用基質として用いられる好ましいBMCは、ビニルエステル、イソフタル酸及びプロピレングリコールフマレートポリエステル系に基づくものである。

BMCを圧縮成型するのに適したクロームメッキの切断端部の金型は、金型内で被覆される部品を適切に収容し且つ離型する。普通には、プレスが開いている時に表面が均等に分れるような金型を使用する。更に、被覆の厚さは基質表面の抜き勾配角度によつて変わること、厚さは典型的には、

- 24 -

0.5mmほどの厚い被覆を与える仕込み重量を使用したか、概して平均0.07ないし0.10mmの被覆で不透明さと完全な被覆を与えるのに十分だった。普通のBMC部品の厚さは平均2.5mmなので、典型的な被覆はBMCのg当たり約0.03ないし0.05gの被覆を要した。しばしば高圧射出で形成される単一のプール又は片である被覆用仕込みの単なる配償は普通には完全な被覆を与えた。140°ないし160°Cの金型温度は満足な被覆を与えた。150°Cで10~30秒の最少硬化時間を使用したか、早すぎるゲル化と生ずる不完全な被覆を防ぐために、時にはもつと遅い硬化速度さえも必要であつた。

期待されるように、これより高い成形圧力は勾配のより急な抜き勾配のより低い表面をいつそうよく被覆した。しかし、基本のBMC部品を成形するのに必要な典型的な圧力は、概して完全な被覆を与えるのに適していた。

ゲルコートの主目的は、ボイドを消滅し、ひけを減らし、BMCの注文成形業者が現在一般に用いているプライマーシーラーの代替品として役立

- 26 -

つことにある。

型内被覆をされた部品は、塗装パネルの或る強度、水中浸漬、接着及びグラベロオメーター試験以外は、普通に使用される自動車試験に合格した。フォードのクロスハッチ試験は、炭酸カルシウムで充填された類似の金型内被覆組成物よりも好結果を示した。

研究がとりわけ下塗り作業の取りかえにあつたのだが、或る場合には必要な試験に合格するためまた下塗りが必要である。又隠蔽力に関する限り顔料仕上塗りとして下塗りとして又はペンキ塗りとして塗している様な被覆物がつくられた。

又一貫した再現性は疑問視されるが、板状構造をもつグラフィットの含有によつて、良好な電導性と接着性をもつ被覆がつくられた。これが示すように、成分選択と生ずる被覆性状には相当な相連性がある。

以下の実施例では、明細書及び特許請求の範囲の他の部分と同様、部と百分率は他に特定されていなければ重量による。

- 27 -

試験されすべてテスト運転に合格した。

被覆物はクロスハッチ接着が試験されなかつた位厚かつた。被覆物は 2.2 mm の厚さであつた。成形順序は下記の通りであつた。

プレスに設置した 4 個のタイマーがすべて使用された。タイマー # 1 (T-1) は予備硬化タイマーであり、2½分に設定され、部品を成形し硬化した。硬化時間が経過した時プレスがトン数を実現する時 T-2 が油の流れの時間を調整しラムを戻し (1½秒に設定)、これが金型を 13 mm に開く。次に金型内被覆材料が射出機上のタイマーで射出される。このタイマーは T-3 でこの場合 13 秒に設定された。T-3 の時間を調整して過ぎた時、圧力は元のトン数に低下して戻り、T-4 (60 秒) によつて被覆を硬化するため時間を調整して切られた。

この全順序は部品の成形と被覆に極めてよく作動し、時々まだどちらかへ 3 mm 離れる様に見える T-2 以外は、プレスは毎回正確に同

実施例 1

1973 年型オールズモビルの格子型開口パネルが、ローム アンド ハースの標準的不飽和ポリエステル基盤のシートモールディングコンパウンドを使用して成形された。

使用されたプレスはペンシルバニア州 エリーのエリー プレス (Erie Press) によりつくられたもので 68.95 KPa の圧 (1,000 PSI) が使用された。いろいろな製作所でつくられたプレスは、すべて自動ガス抜き調節器をもっているか又はこれが加えられた。

プレスの自動脱ガスサイクルは、部品を成形し、金型を開いて金型内被覆物を射出し、この部品を被覆する様適当な圧力で再開時に必要な順序を調節する様作動せしめられた。部品が成形され外観はすぐれていた。これらは

- 28 -

じ順序を繰り返した。これは剪断かこの部分が閉いていると同じ様に広いものである時仕込重量と仕込位置の変動と共に必要とするはなす力が変動し得るし又変動するであろうから理解できる。

この構成によつて、予備硬化圧と硬化圧はボスとリブ上のひけをかくすため違つていた。成形硬化圧は部品のひび割れ傾向を減少させる様予備硬化トン数より小さく前方端の面積当り 78740 kg (前方端の面積当り 100 トン) に減少せしめられた。

T-2 からの界面信号が射出機を作動するために使われ、T-3 からの別の信号はそれを停止するために使用される。これは射出機に対する別々のタイマーの必要性を除く。射出の間金型の剪断端でシールが保持された。下記の金型内被覆組成物は、金型の分離面の間に位置を定められた冷射出ノズルを経て分離面に平行に射出したものである。

使用された被覆組成物は次の処方であつた。

成 分	部
スチレン中のビニルエステル樹脂 ⁽¹⁾	200
(44%のスチレン中のアクリル酸 とビスフェノールAのジグリシ ジエーテルとの共重合体66% と信じられる)	
40%ポリ酢酸ビニル	80
カルボキシル基がなく、60%の スチレンに溶解されている ⁽²⁾	
スチレン	40
カナダタルク 平均粒子長さ 0.03 mm	200
スゾライト (Suzorite) 雲母 (phlogopite) 平均粒子長さ 0.03 mm	140
ターシヤリ プチル ベンゾエート	6
スチレン中 パラベンソキノン の飽和溶液 (禁止剤)	0.6
ジアルキル ホスフェート ⁽³⁾ (離型剤)	3.0
(1) Dow XD 9013.02	
(2) Union Carbide LP 90	
(3) Zelac NE du Pont	

実施例 6

実験室で物性を決定するため、一連の5個の

-31-

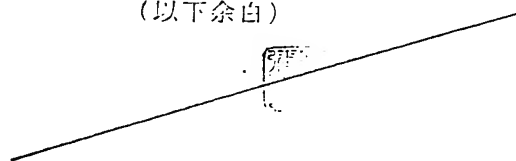
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	合計
Dow 9013.02	100	20.47	100	30.08	100	40.08	100	34.54	100	23.01							
Union Carbide LP-90	40	8.19	40	12.03	40	16.0	40	13.82	40	9.21							
スチレン	15	3.07	15	4.51	15	6.01	15	5.18	15	3.45							
T-B-PB	3	.61	3	.90	3	1.20	3	1.04	3	.69							
60 12 Zelec Ne スチレン(50/50)	1.5	.31	1.5	.45	1.5	.60	1.5	.52	1.5	.35							
カナダタルク #5	329	67.3	-	-	-	-	-	-	-	175	40.28						
カナダタルク #505	-	-	173	52.03	-	70	24.18	100	23.01								
Suzolite (雲母)	-	-	-	90	36.07	60	20.73	-	-	-	-						
合計	488.5	332.5	249.5	289.5	434.5												

処方「B」が最良の接着性をもつことが、予備的な評価の後決定された。
処方「A」、「C」、「D」及び「E」は許容できないう接着力をもつていた。
処方「D」及び「E」は「A」と「C」よりも良好な接着力をもつが、「B」ほど
良好ではない。

特開 昭54-139962(9)

処方が準備された。これら処方板状構造の
充填材量と型が変化せしめられた以外は、実
施例1と同じ材料を含有していた。

(以下余白)



下記は、処方「B」の処理のパラメータと試験
結果である。

成形温度	146 - 149 °C (295 - 300 °F)
SMO 硬化時間	2 分
被覆硬化時間	1 分
被覆厚さ	0.23 mm
グラベロメータ	非塗装サンプル上では決定する ことが困難 約6であると見られる。
鉛筆硬度	F
けがき	X
クロスハッチ	良
粗パネルへの接着	基質と被覆物は化学的結合よりも むしろ機械的な固定をもつ様に見 える。被覆物を剥ぎ取った時基質 表面はなおびかびかした外観を有 している。

0.23 mmの被覆物は、使用可能でかつ40 cm × 40 cm
(16 インチ × 16 インチ)の扁平シートを尚適当
に被覆できた最小の厚さであつた。#5タルクは
#505タルクよりも多量の炭酸カルシウムを含有
していた。

* 5 タルク (カナダ産)

典型的な化学分析	%
シリカ SiO_2	16 - 25
酸化カルシウム CaO	15 - 30
酸化アルミニウム Al_2O_3	1 - 4
酸化マグネシウム MgO	20 - 28
強熱減量	15 - 20
pH	9.5 - 10.5

典型的な物理的性質	%
乾燥白度	84 - 89
比重	2.80
たゞき込み密度(ポンド/立方フート)	76 - 80
流し込み密度(")	49 - 57
ポンド/固体ガロン	23.32
1 ポンドの嵩(ガロン)	0.0429
油吸収	20 - 24
ヘグマン細度	1 - 2
200 メッシュ通過% : 平均粒子長さ	99
325 メッシュ通過% 0.03 mm	98

-35-

* 505 タルク (カナダ産)

典型的な化学分析	%
シリカ SiO_2	38 - 41
酸化カルシウム CaO	11 - 13
酸化アルミニウム Al_2O_3	2 - 3
酸化マグネシウム MgO	25 - 28
酸化鉄 Fe_2O_3	1 - 2
強熱減量	15 - 18
pH	9 - 10

典型的な物理的性質	%
乾燥白度	87 - 89
比重	2.80
軽く打つための密度(ポンド/立方フート)	68 - 74
ゆるい状態の密度(")	28 - 34
ポンド/固体ガロン	23.32
1 ポンドの嵩(ガロン)	0.0429
油吸収	18 - 24
ヘグマン細度	3.5 - 5
200 メッシュ通過% : 平均粒子長さ	100
325 メッシュ通過% 0.03 mm	97

-36-

Suzorite マイカフレイクの性状

性 状	評 価
色 相	こはく色 - 褐色
形 状	薄いフレイク
粒子の公称寸法	20 ミクロン乃至0.25 インチ (0.64cm), 等級による
粒子の厚さ	0.5乃至10 ミクロン 等級による
硬度(モース)	2.5乃至3.0
比 重	2.9
屈折率	1.598
pH(水性懸濁液)	7.5
水溶解度	事実上不溶
僅かの又は分解のない 最高温度	2372 F (1300°C)
嵩比重(スコットホリメーター)	
製造時	9 to 17 ポンド/立方フート (0.14 to 0.27 g/cm ³)
輸送時	20 to 35 ポンド/立方フート (0.32 to 0.56 g/cm ³)
粒子の中味	-325 メッシュ通過 ASTM D-607-42
弾性率	25×10^4 psi (172 MPa)
引張り強さ (計算)*	125×10^3 psi (862 MPa)

熱伝導率 ** 4.6 (K factor)
(劈開面に対し垂直)線熱膨張率 ** $7.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{F}$
(劈開面に対し平行) ($13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)

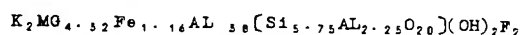
平均粒子長さ 0.03 mm

* J. Mater. Sci. 8, 1373 (1973)

** U.S. Bu. Mines Bulletin 647

化学的組成

Suzorite マイカフレイクの化学式は



その化学組成は重量で下記に示される。

組 成	重 量 %
SiO_2	40.7
Al_2O_3	15.8
MgO	20.6
K_2O	10.0
FeO	7.8
F	2.2
Fe_2O_3	1.2
H_2O	1.0
BaO	0.5

Na ₂ O	痕跡
TiO ₂	"
Cr ₂ O ₃	"
MnO	"

実施例 6 の処方 "B" を使用してつくつたパネルは、下塗りしたものとしなないものの両方で三種の自動車仕上げで仕上げられた。そして仕上げ塗布に対するそれぞれの自動車の仕様に対して試験された。

ゼネラルモーターズ (GM)

1) パネルの 1 個はシャウイン-ウィリアムスプレーン (Sherwin-Williams Plane) E 67 BB 7 で下塗りされ、82 °C (180 F) で 30 分間焼付けされた。

2) 1 個のパネルは下塗りがされなかつた。

上記パネル (1 及び 2) の両方は PPG 871-571 でシールされ、次いでデュボンの 926-97686 白色ラッカーで重ね塗りで仕上げ塗りされた。パネルは次に 82 °C (180 F) で 10 分間予備焼付けされた。続いて 162 °C (325 F) で 30 分間リフロ

させられた。

クライスラー (Chrysler)

3) 1 個のパネルはシャウイン-ウィリアムスプレーン E 67 BB 7 で下塗りされ、82 °C (180 F) で 10 分間焼付けされた。

4) もう 1 個のパネルは下塗りされなかつた。

上記パネル (3 及び 4) の両方は、次でセラニズ (Celanese) 64-1170 HEA エナメルで仕上げ塗りされ、121 °C (250 F) で 30 分間焼付けされた。

フォード (Ford)

5) 1 個のパネルはモビルトープ (Mobil Taupe) ESB-M 6J-119 B で下塗りされ 163 °C (325 F) で 30 分間焼付けされた。

6) もう 1 個のパネルは下塗りされなかつた。

上記パネル (5 と 6) の両方は次にフォード (Ford) M 50 J NAD エナメルで仕上げ塗りされ、135 °C (275 F) で 16 分間焼付けされた。

すべてのパネルはそれぞれの仕様に対して試験された。試験の結果は下に表示する。

系 接 着 性	1	2	3	4	5	6
	GM	GM	Chry.	Chry.	Ford	Ford
クラベロメーター (0 F, 70 psi)	合格	合格	合格	合格	合格	合格
湿度 (96 時間、 100 F, 100 % 相対湿度)	合格	合格	合格	合格	合格	合格
湿度 (250 時間、 100 F, 100 % 相対湿度)	合格	合格	合格	合格	合格	合格
水浸漬 (240 時間、90 F)	合格	合格	合格	合格	合格	合格
カーボン衝撃 (80 インチ-ポンド)	合格	合格	合格	合格	合格	合格
塩噴射 (250 時間)	合格	合格	合格	合格	合格	合格

* 金型内被覆物の層間の破損。層間の破損を起した金型から部品の取り出しの時張力によつて起つたのかもしれない。(この形の失敗の普通の原因)

* 仕上げ塗りと金型被覆物界面接着の破損。試験を行つた人は、本発明の被覆物は先行技術の二成分被覆ほど良好でなかつたとの意見であつた。

出願人 ザゼネラルタイヤアンド
ラバーカンパニー

代理人 井理士 佐々木 彌太郎

(1 名)